

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001347162  
PUBLICATION DATE : 18-12-01

APPLICATION DATE : 07-06-00  
APPLICATION NUMBER : 2000170259

APPLICANT : SHARP CORP;

INVENTOR : NOJIMA HIDEO;

INT.CL. : B01J 21/06 B01J 23/42 B01J 23/46 B01J 35/02 B32B 9/00 C01G 23/047 C04B 41/50  
C30B 29/10 // C23C 16/40

TITLE : PHOTOCATALYTIC MATERIAL WITH THIN TITANIUM DIOXIDE FILM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalytic material which performs the clean-up of environmental pollutants and water decomposition while irradiating with light.

SOLUTION: A thin film of anatase type titanium dioxide having at least one of (004) and (112) faces as a crystal orientation face in a direction perpendicular to the crystal surface is formed on a substrate. The thickness of the thin film is preferably  $\geq 500$  nm from the viewpoint of further enhancement of the catalytic activity. A metal or metal oxide is preferably carried on the surface of the thin film from the viewpoint of further enhancement of the catalytic activity by the acceleration of charge separation and ruthenium oxide is particularly desirably used as the metal oxide so as to enhance the photocatalytic activity in water decomposition.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-347162

(P2001-347162A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テグメント (参考)
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 F 1 0 0
23/42		23/42	M 4 G 0 4 7
23/46	3 0 1	23/46	3 0 1 M 4 G 0 6 9
35/02	Z A B	35/02	Z A B J 4 G 0 7 7
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 K 0 3 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-170259 (P2000-170259)

(22) 出願日 平成12年6月7日 (2000. 6. 7)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 奥野 晴美

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 宮田 昭雄

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100085501

弁理士 佐野 静夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン薄膜を有する光触媒材

(57) 【要約】

【課題】 酸化チタン薄膜を有する光触媒材の光触媒活性を高める。

【解決手段】 結晶表面と垂直方向に (004) 及び (112) の少なくとも一方の結晶配向面を持つアナターゼ型酸化チタンの薄膜を基材上に形成する。このとき光触媒活性をより向上させる観点から、前記薄膜の膜厚は500nm以上であるのがよい。また電荷分離を促進させて光触媒活性をさらに向上させる観点からは、前記薄膜の表面に金属または金属酸化物を担持させるのが好ましく、水分解における光触媒活性を向上させるには、金属酸化物の中でも酸化ルテニウムが特に望ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶表面と垂直方向に、(004)及び(112)の少なくとも一方の結晶配向面を持つアナターゼ型酸化チタンの薄膜を基材上に形成したことを特徴とする光触媒材。

【請求項2】 前記薄膜の膜厚が500nm以上である請求項1記載の光触媒材。

【請求項3】 前記薄膜の表面に金属又は金属酸化物を担持させた請求項1又は2記載の光触媒材。

【請求項4】 前記金属酸化物が酸化ルテニウムである請求項3記載の光触媒材。

【請求項5】 前記基材がケイ素を主成分とするものである請求項1～4のいずれかに記載の光触媒材。

【請求項6】 ケイ素を主成分とする基板上にチタン薄膜を形成し、その上に前記酸化チタンの薄膜を形成した請求項5記載の光触媒材。

【請求項7】 前記チタン薄膜上に白金薄膜をさらに形成し、その上に前記酸化チタンの薄膜を形成した請求項6記載の光触媒材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化チタン薄膜を有する光触媒材に関し、より詳細には光照射により環境汚染物質の浄化や水分解などを行う光触媒材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光触媒を用いて、雰囲気中の臭気成分を分解して脱臭したり、あるいは水を分解して水素を製造することは従来から行われている。このような光触媒としては酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化鉄、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウム、セレン化カドミウムなどの金属化合物半導体が挙げられ、中でも酸化チタンが最も広く利用されている。酸化チタンを光触媒として用いる研究はこれまでから数多くなされている。例えば特開平10-152396号公報には、特定方向に配向した酸化チタンからなる結晶配向膜を基材表面に形成して、抗菌性などの諸特性を得る技術が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、環境汚染物質の浄化や水分解による水素製造などにおいて、特に水分解の分野において、酸化チタンの触媒活性の向上が実用上切望されているところであるが、十分に高い触媒活性を有する酸化チタンは未だ得られていないのが現状である。本発明はこのような従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は光触媒活性の高い光触媒材を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、結晶表面と垂直方向に、(004)及び(112)の少なくと

も一方の結晶配向面を持つアナターゼ型酸化チタンの薄膜を基材上に形成したことを特徴とする光触媒材が提供される。

【0005】このとき光触媒活性をより向上させるの観点から、前記薄膜の膜厚は500nm以上であるのがよい。

【0006】また電荷分離を促進させて光触媒活性をさらに向上させる観点からは、前記薄膜の表面に金属又は金属酸化物を担持させるのが好ましく、水分解における光触媒活性を向上させる観点からは、金属酸化物の中でも酸化ルテニウムが特に望ましい。

【0007】さらにアナターゼ型酸化チタンの薄膜が形成しやすいことから、前記基材としてケイ素を主成分とするものを用いるのが好ましい。また酸化チタン薄膜の剥離防止の観点からは、ケイ素を主成分とする基板上にチタン薄膜を形成し、その上に前記酸化チタンの薄膜を形成するのが好ましい。光触媒活性を一層向上させるには酸化チタン薄膜とチタン薄膜の間に白金薄膜をさらに形成するのがよい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明者等は、実用上十分に高い触媒活性を有する酸化チタンを得るため鋭意検討を重ねた結果、酸化チタンでは特定の結晶配向が触媒活性と密接な関係があることを突き止め本発明をなすに至った。

【0009】すなわち本発明の光触媒材の大きな特徴は、結晶表面と垂直方向に(004)及び(112)の少なくとも一方の結晶配向面を持つアナターゼ型酸化チタンの薄膜を基材上に形成したことにある。なお、本発明において酸化チタンの薄膜とは、単結晶または多結晶からなる薄膜を意味する。また、前記単結晶の薄膜は、膜全体が単一の結晶からなるもの、及び3次元方向の結晶方位が一致する多数の結晶からなるものを含む。

【0010】本発明の光触媒材において基板上に形成する酸化チタンは、アナターゼ型であることがまず必要である。酸化チタンの結晶構造には、アナターゼ型、ルチル型、ブロッカイト型が知られているが、最も高い触媒活性を示すことから本発明ではアナターゼ型の酸化チタンを使用する。このような光触媒材による分解は次のような作用により行われる。すなわち、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光が光触媒に照射されると、光触媒材表面で励起が生じ、価電子帯にあった電子はバンドギャップを飛び越えて伝導帯に移動する。これにより、価電子帯には電子が不足した正孔が生じて酸化反応に寄与し、他方伝導帯には電子が移動して還元反応に寄与する。

【0011】また基板上に形成する酸化チタンは、結晶表面と垂直方向に(004)及び(112)の少なくとも一方の結晶配向面を持つことが必要である。(004)及び(112)の少なくとも一方の結晶配向面を持たせることにより、光触媒活性が著しく向上し、環境汚

染物質の浄化や水分解を実用上まったく問題なく行うことができる。

【0012】このような特定方向に配向した結晶面を有する酸化チタン薄膜は、化学蒸着（CVD）法により形成することができ、中でも有機金属錯体分解法（MOCVD）により好適に形成することができる。具体的には、気化させたチタンアルコキシドを不活性ガスと共に、大気圧開放下で、加熱された基材表面に吹き付けることにより形成する。基材表面に形成する酸化チタン薄膜の結晶構造や結晶配向、膜厚、結晶粒径、粒径分布を所望のものに制御するには、有機金属錯体の気化温度や供給量、不活性ガスの流量、基材温度などをそれぞれ調整すればよい。

【0013】酸化チタン薄膜を形成する材料として使用するチタンアルコキシドとしては、チタントトラメトキシドやチタントトラエトキシド、チタントライソプロポキシド、チタントトラブトキシド、チタンジエトキシジイソプロポキシド、チタンジメトキシジブトキシド、チタントトラキス（2-エチルヘキシルオキシド）、チタントラステアリルオキシドなどが好適に使用できる。また使用する不活性ガスとしては、窒素ガスやアルゴンガス、ヘリウムガスなど従来公知のものが使用できるが、経済性等の点で窒素ガスを使用することが好ましく、中でも液体窒素を通して水分を除去した窒素ガスを使用することが特に好ましい。原料であるチタンアルコキシドの気化温度は、原料の種類に応じて適宜決定すればよいが、70～150℃の範囲とすることが好ましい。

【0014】酸化チタン薄膜の膜厚としては500nm以上であることが好ましい。膜厚が500nm未満の場合、十分な光触媒活性が得られないおそれがあるからである。より好ましい膜厚としては1,000nm以上である。また好ましい上限値は2,000nmである。また薄膜を形成する形成する結晶粒径は100nm以下の範囲が好ましい。結晶粒径を照射光の波長と同程度とすることにより光触媒反応の効率が向上するからである。

【0015】電荷分離を促進させて光触媒活性をさらに向上させるために、酸化チタンの薄膜の表面に金属又はこれらの酸化物を担持させてもよい。このような金属および金属酸化物としては、Pt、Rh、Pd、Os、Ir、Ru、Au、Ag、Cu、Cr、Baなどの金属およびこれらの酸化物が挙げられ、中でも化学的に安定な貴金属（Pt、Rh、Pd、Os、Ir、Ru、Au、Ag）及びこれらの酸化物が好ましい。水分解における光触媒活性を向上させるには、前記の金属酸化物の中でも酸化ルテニウムが特に望ましい。これらの金属又は金属酸化物を薄膜表面に担持すると光触媒活性が向上するのは、光照射によって酸化チタン薄膜に生成した電子がこれらの金属部分に容易に流れ込み、そこに吸着していた物質を還元する働きをするためと考えられる。薄膜表

面に担持させる量は、還元する物質や光触媒材の用途などから適宜決定すればよいが、光触媒材に対して0.1～3wt%の範囲が好ましい。また酸化チタンの薄膜上に前記金属または金属酸化物を担持するには、コーティング法、浸漬法、スパッタリング法、熱CVD法、MOCVD法など従来公知の方法を用いればよい。

【0016】本発明で使用する基材としては、CVD法による薄膜形成時の加熱に耐えるものであれば特に制限はなく、例えば金属やガラス、陶磁器、セラミック、プラスチック、木材およびこれらの複合体などを使用することができる。この中でも、アナターゼ型酸化チタンの薄膜が形成しやすいことから、ケイ素を主成分とするものが好ましい。ケイ素を主成分とする基材としては、例えばシリコン、酸化シリカなどが挙げられる。また酸化チタン薄膜の剥離防止の観点からは、ケイ素を主成分とする基板上にチタン薄膜を形成し、その上に前記酸化チタンの薄膜を形成するのが好ましい。また光触媒活性を一層向上させるには酸化チタン薄膜とチタン薄膜の間に白金薄膜をさらに形成するのがよい。光照射で生成した正孔は酸化チタン薄膜上で酸化反応に使われる一方、生成した電子は白金薄膜に移行して、そこで還元反応に使われる。このように酸化・還元反応の場所が分離されることにより、電子と正孔の再結合が抑制され光触媒反応の効率の向上するからである。前記の各薄膜の形成は、コーティング法、浸漬法、スパッタリング法、熱CVD法、MOCVD法など従来公知の方法を用いればよい。

【0017】基材の形状としては特に限定はなく、球状物、円柱物、円筒物、タイル・壁材・床材などの板状物といった単純形状；衛生陶器、洗面台、浴槽、流し台といった複雑形状のものであってもよい。その他、カーブミラーや標識、反射板、トンネル内塗装・照明、外壁、屋根、サッシ、鏡、ショーケース、ショーウィンドウ、看板、ディスプレイ、太陽電池、眼鏡、光学レンズ、内視鏡レンズ、塗料、内装部材などに用いることができる。なお基材表面は多孔質であっても緻密質であってもよい。

【0018】本発明の光触媒体に、光触媒である酸化チタンのバンドギャップ以上のエネルギーを有する波長の光が照射されると、光触媒材の近くに存在する環境汚染物質は酸化や分解されて除去され、また水中に配設されていれば水分解が生じて水素が生成される。光触媒反応により酸化あるいは分解されて除去される環境汚染物質としては、例えば種々の生物学的酸素要求物質や大気汚染物質のみならず、除草剤・殺菌剤・殺虫剤などの農薬、細菌・放射菌・菌類・藻類・カビ類などの微生物などが挙げられる。

【0019】光源としては、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、水銀灯などを用いることができる。酸化チタンは紫外線しか吸収できないため、酸化クロムなどの無機

物質を添加して可視光をも吸収できるようにしてもよい。なおこの場合添加した無機物質が不純物として作用して、光照射で生じた電子・正孔対を再結合させることもあるので、クロムやバナジウムといった原子をイオン注入により酸化チタンに打ち込んで可視域に吸収帯を作るようにしてもよい。

【0020】また光吸収域を広げる他の方法としては、可視域に吸収帯を有する物質（色素）を酸化チタン表面に付ける方法が挙げられる。例えばエオシンやローダミンBなどの有機化合物、ルテニウム錯体などの金属錯体などの色素は、可視域の光を吸収して電子が高いエネルギー状態となる。そして、この電子が酸化チタンの伝導帯へ移動すると、酸化チタン自身がその光を吸収したと

同じ状態となって、光触媒反応が起こるのである。

【0021】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、もちろん本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

【0022】（サンプルの作製）表1に示す材料および温度の基板の片側面上に、MOCVD（有機金属化学蒸着）法により酸化チタンの薄膜を形成しサンプルA～Cとした。形成した薄膜の結晶構造および優先配向面を表1に併せて示す。

【0023】

【表1】

サンプル	基材	基材温度	結晶構造	優先配向面
A	Pt/Ti/Si/Ti/Pt	580℃	アナターゼ型	(004)
B	Pt/Ti/Si/Ti/Pt	400℃	アナターゼ型	(112)
C	Pt/Ti/Pt	580℃	ルチル型	(110)

【0024】（環境汚染物質の分解性能評価）空気を入れた2 lの袋の中に、上記作製したサンプルA、B、Cをそれぞれ入れ、そこに環境汚染物質であるアセトアルデヒドを注射器により注入した。そして約80 kW/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射し、北川式アセトアルデヒド検知器を用いてアセトアルデヒドの袋中の濃度を一定時間毎に測定した。結果を図1に示す。図1から明らかなように、サンプルA、B、Cのいずれもアセトアルデヒドを分解したが、アナターゼ型酸化チタンであるサンプルA及びBは、ルチル型酸化チタンであるサンプルCに比べ分解性能が良好であった。なお触媒活性が低いとされるルチル型酸化チタンでも今回比較的良好な触媒活性が見られたのは、ルチル型と共にアナターゼ型やブロッカイト型の結晶構造が混在していたためと考えられる。

【0025】（光触媒活性の性能評価）ボルタンメトリー法を用いてサンプルA、B、Cの光触媒活性を評価した。図2に、用いた装置の概略図を示す。サンプル1、白金電極3、参照電極4を電解槽中に配設し、それぞれをポテンシostat 2に接続した後、サンプル1に紫外線照射して、サンプル-参照電極間の電圧V<sub>1</sub>、白金電極-参照電極間の電圧V<sub>2</sub>をそれぞれ測定すると共に、サンプル-白金電極間の電流Iを測定した。また比較のために、紫外線照射を行わずに前記電圧および電流を測定した。電圧V<sub>1</sub>とV<sub>2</sub>との差を横軸とし、電流Iを縦軸として結果を図3に示す。図3によれば、紫外線を照射しない場合には電位が大きくなっても電流は流れない、すなわち触媒活性が得られないことがわかる。またサンプルA、BはサンプルCに比べ多くの電流が流れる、すなわち触媒活性が高いことがわかった。

【0026】（水分解の性能評価）塩化ルテニウム（RuCl<sub>4</sub>）の濃度が0.5 mMの溶液中に、サンプルA、B、Cを浸漬した後焼成することにより、サンプル

A、B、Cの表面に酸化ルテニウムを担持させた。こらをサンプルA'、B'、C'とした。石英ガラス管内に純水10 mlを入れ、サンプルA、B、C及びこれらのサンプルA'、B'、C'を、それぞれ2×2 cm<sup>2</sup>の大きさに成形して純水中に配設した後、紫外光を照射し純水中の溶存酸素量を測定した。結果を図4および図5に示す。図4によれば、アナターゼ型酸化チタンであるサンプルA及びBでは、ルチル型酸化チタンであるサンプルCに比べて、紫外線照射直後の最大溶存酸素濃度が高かった。すなわちサンプルA及びBはサンプルCに比べ水分解に優れていた。このことは酸化ルテニウムを表面に担持されたサンプルでも同様であって、図5によれば、サンプルA'及びB'はサンプルC'に比べ水分解に優れていた。また図4と図5の結果を比べると、酸化ルテニウムを担持させたサンプルの方がそれを担持しないサンプルよりも水分解性能に優れていることがわかった。なお、紫外線照射後、溶存酸素濃度が最高値を示した後、時間と共に徐々に減少しているのは、紫外線照射によってサンプルに生成した正孔と電子が照射直後は水分解を促進させるので溶存酸素濃度は高くなるが、その後純水中の溶存酸素がサンプル表面の電子を取り込んで酸素イオンとなり、サンプル表面に吸着するため、時間と共に溶存酸素濃度が低くなると推測される。

【0027】

【発明の効果】請求項1の発明では、結晶表面と垂直方向に（004）及び（112）の少なくとも一方の結晶配向面を持つアナターゼ型酸化チタンの薄膜を基材上に形成したので、従来に比べ高い光触媒活性が得られた。請求項2の発明では、酸化チタン薄膜の膜厚を500 nm以上としたので、光触媒活性をより向上させることができた。請求項3の発明では、酸化チタン薄膜の表面に金属または金属酸化物を担持させたので、電荷分離を促

進させて光触媒活性をさらに向上させることができた。請求項4の発明では、前記金属酸化物の中でも酸化ルテニウムを酸化チタン薄膜の表面に担持させたので水分解における光触媒活性を向上させることができた。請求項5の発明では、基材としてケイ素を主成分とするものを用いるので、アナターゼ型酸化チタンが形成しやすくなる。請求項6の発明では、ケイ素を主成分とする基板上にチタン薄膜を形成し、その上に酸化チタンの薄膜を形成するので、酸化チタン薄膜の剥離を有効に防止することができた。請求項7の発明では、ケイ素を主成分とする基板上に白金薄膜を形成し、その上にチタン薄膜を形成し、そしてその上に酸化チタンの薄膜を形成するので、光触媒活性を格段に向上させることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 アセトアルデヒドの分解性能結果を示す図である。

【図2】 ボルタンメトリー法を用いた測定装置の概略構成図である。

【図3】 図2の測定装置で測定した結果を示す図である。

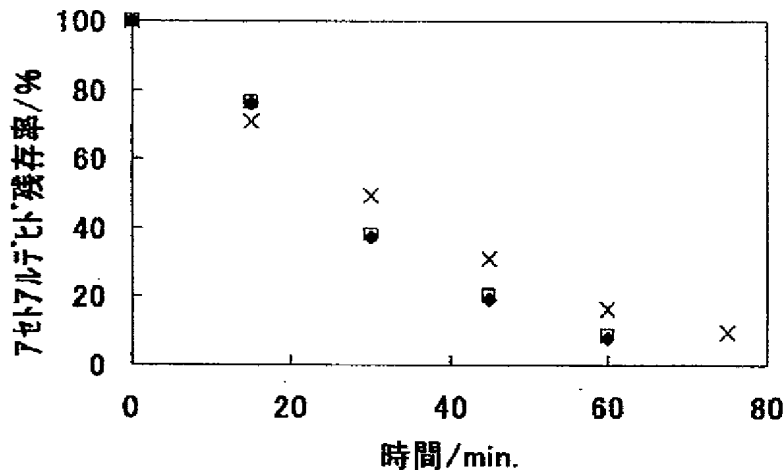
【図4】 水分解の性能評価を示す図である。

【図5】 水分解の性能評価を示す図である。

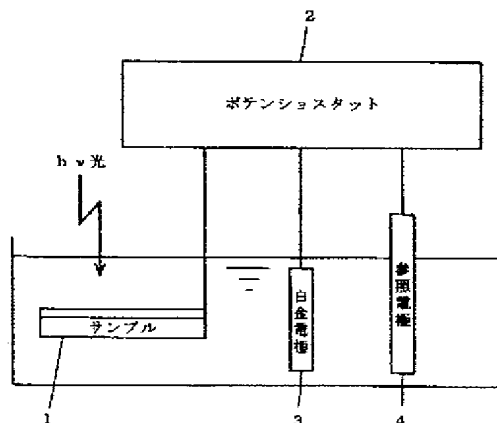
【符号の説明】

- 1 サンプル
- 2 ポテンシostat
- 3 白金電極
- 4 参照電極

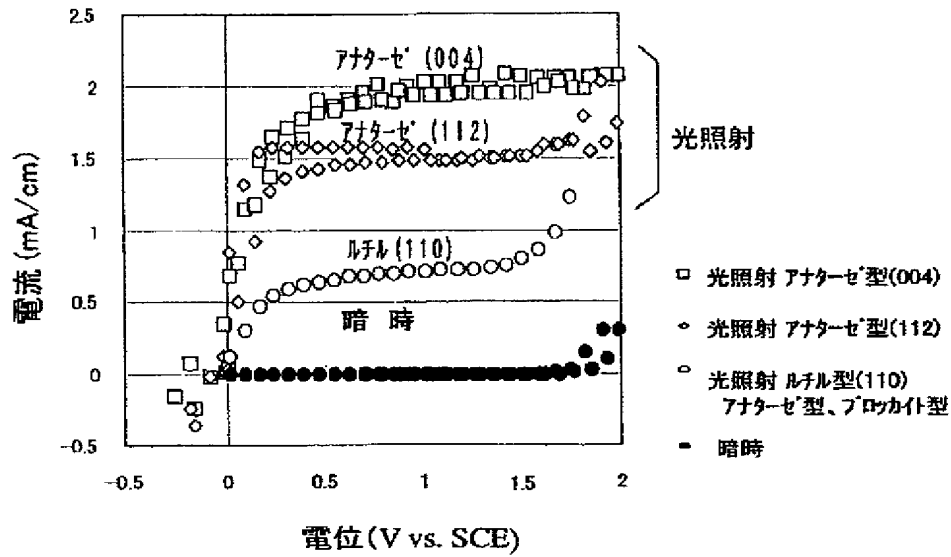
【図1】



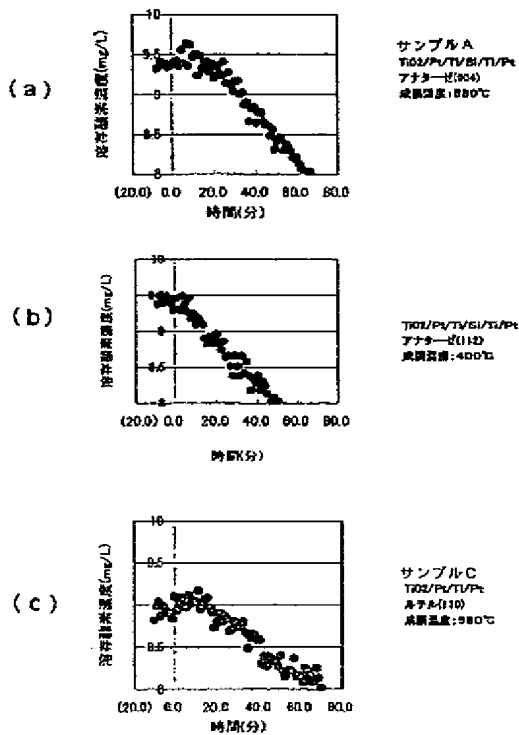
【図2】



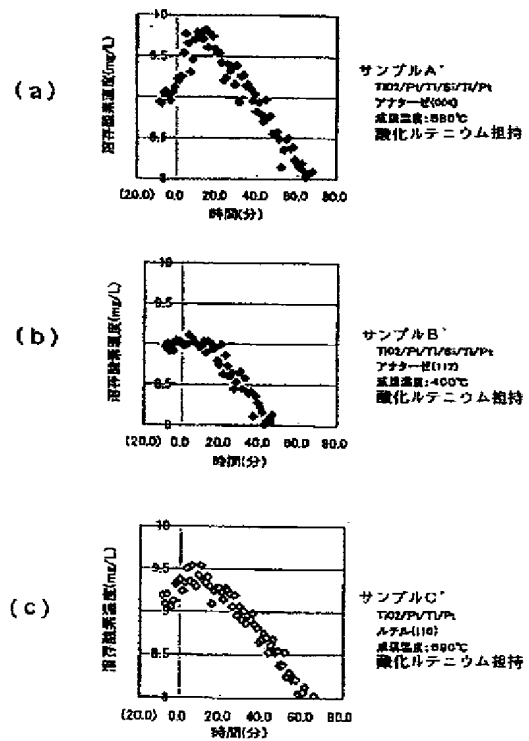
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C 0 1 G 23/047		C 0 1 G 23/047	
C 0 4 B 41/50		C 0 4 B 41/50	
C 3 0 B 29/10		C 3 0 B 29/10	
// C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	

(72)発明者 野島 秀雄  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA17B AA20A AA21B AB01B  
AB12C AB24D AH06A AK52A  
AT00A BA02 BA03 BA04  
BA07 BA10A BA10B EH66  
JA11B JL08 JM02B JM02C  
JM02D YY00B  
4G047 CA02 CB04 CB08 CC03 CD02  
CD07  
4G069 AA03 BA04A BA04B BA18  
BA48A BB02A BB02B BB04A  
BB04B BC50A BC50B BC70A  
BC70B BC75A BC75B CA10  
CA17 CC33 EA07 EB15X  
EB15Y EC22X EC22Y EC28  
EE06 FA03 FA04 FB03  
4G077 AA03 BB04 DB06 ED06 HA20  
4K030 BA01 BA18 BA42 BA46 BB01  
BB03 CA04 CA12 LA11